

Тимошенко И.В., Парулин Р.А., Кузнецова Ю.А., Зацепин А.Ф.,
Буянова Е.С., Михайловская З.А.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ШЕЕЛИТОПОДОБНОГО МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ

Аннотация. Шеелитоподобные оксиды типа ABO_4 интересны как материалы для лазеров, люминофоров и др. Мы исследовали оптические свойства керамики $CaMoO_4$ и оказанное влияние допантом Bi на оптические и энергетические свойства образцов. Добавление Bi влияет на энергетическую структуру исследуемого шеелита, изменяя его энергетический зазор в зависимости от концентрации и приводя к гашению неэлементарной люминесценции.

Ключевые слова: висмут; шеелит; люминесценция; молибдат кальция; автолокализованных экситоны, оптические переходы.

Abstract. Scheelite-like oxides of the ABO_4 type can be used as materials for lasers, phosphors, et al. We studied the optical properties of $CaMoO_4:Bi$ ceramics, the role of the Bi dopant in the formation of the energy structure. Adding Bi affects energy structure of $CaMoO_4$ by changing it is energy gap and leading to non-elementary luminescence quenching.

Keywords: bismuth; scheelite; luminescence; calcium molybdate; autolocalization exciton; optical transition.

Введение

Шеелитоподобные сложные оксиды являются объектами активных исследований в связи с относительной легкостью допирования, определяющего разнообразие вариантов химического состава и функциональных характеристик полученных соединений. Шеелитоподобные соединения могут быть описаны общей формулой ABO_4 где A^{n+} – катионная подрешетка, $(BO_4)^{n-}$ – анионная подрешетка. Каждая В-позиция окружена 4 ионами кислорода, А-позиция – 8ю. Причем, в одной подрешетке возможно одновременное нахождение ионов с различными степенями окисления. Шеелитоподобные соединения используются как материалы для криогенных сцинтилляционных детекторов [1] в области исследования слабозаимодействующих массивных частиц при низких температурах, возможно связанных с темной материей. Также применяются в роли ионных проводников [2], как более эффективная замена графиту в Li-ion батареях, в связи с возможностью ионов металлов (Mo) существовать в различных степенях окисления ($3^+–6^+$) и обратимо реагировать с литием при напряжениях меньше 2 В. Исследуемое в нашей работе соединение может использоваться в

качестве фотокатализатора [3] с повышенной активностью выделения молекул кислорода из водных растворов, содержащих реагент AgNO_3 при облучении видимым светом. Применение шеелитов на этом не ограничивается и, кроме этого, их используют в качестве люминофоров [4], СВЧ-диэлектриков [5], светоизлучающих диодов [6], твердотельных лазеров [7-8], акустооптических фильтрах [9] и др.

Допирование в шеелитоподобных соединениях осуществляют как в отдельные подрешетки, так и комплексно: в обе подрешетки одновременно и/или с использованием 2х и более заместителей.

Внедрение трехвалентного иона Me^{+3} в катионную подрешетку сложного оксида ABO_4 возможно по двум механизмам: 1) формирование фаз $\text{A}_{1-x}\text{Me}^{+3}_x\text{BO}_{4+x/2}$, в которых электронейтральность достигается через внедрение в структуру дополнительных атомов кислорода; 2) формирование катиондефицитных фаз $\text{A}^{+2}_{1-3x}\text{Me}^{+3}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$. Показано, что механизм (1) реализован в фазах на основе $\text{Pb}(\text{Mo/W})\text{O}_4$ [10, 11], $\text{Ca}(\text{Mo/W})\text{O}_4$ [12]; по механизму (2) происходит образование фаз на основе $\text{Ca}(\text{Mo/W})\text{O}_4$, $\text{Sr}(\text{Mo/W})\text{O}_4$, $\text{Cd}(\text{Mo/W})\text{O}_4$ при замещении их РЗЭ [13]. При этом фазы типа $\text{A}^{+2}\text{Me}^{+3}_2(\text{MoO}_4)_4$ также являются частным случаем фаз $\text{A}^{+2}_{1-3x}\text{Me}^{+3}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ при $x=0.25$. Возникновение вакансий в катионной подрешетке, их упорядочение и влияние на искаженность структуры является важным фактором в регулировании физико-химических свойств веществ и является одним из ключевых объектов исследований в данном семействе. Структуру фаз $\text{A}^{+2}_{1-3x}\text{Me}^{+3}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ обычно описывают в рамках тетрагональной симметрии (пр. гр. I41/a), однако открытым вопросом остается наличие слабых сверхструктурных рефлексов, наличие которых или игнорируется, или приписывается моноклинному искажению шеелитоподобной структуры или присутствию примесей.

Катион-дефицитные фазы $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ (Ф-вакансия, $x = 0.005, 0.015, 0.025, 0.035, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) впервые были синтезированы и изучены как материалы, проявляющие СВЧ-диэлектрические свойства в работе [14].

Настоящая работа посвящена исследованию оптических и люминесцентных свойств шеелитоподобных соединений на основе CaMoO_4 , допированных висмутом в различной концентрации.

Образцы и методика эксперимента

Синтез Bi -замещенного CaMoO_4 был проведен по стандартной керамической технологии из стехиометрических смесей Bi_2O_3 , MoO_3 , CaCO_3 ,

перетертых в агатовой ступке с использованием спирта в качестве гомогенизатора и отожженных в интервале температур 500-700°C. Аттестация образцов осуществлялась с помощью РФА (с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 детектор VANTEC, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, θ/θ геометрия). Расчет параметров элементарной ячейки производили в бесструктурном варианте в программном пакете Fullprof suite [15].

Анализ микроструктуры спеченных образцов выполнен с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором JED 2300.

Денситометрические исследования были проведены на порошках пикнометрическим методом и методом гидростатического взвешивания керамических брикетов.

Одним из важнейших фундаментальных параметров, определяющих оптические свойства материала, является величина запрещенной зоны. В большинстве случаев определение энергетического зазора для межзонных переходов производится на основе данных оптического поглощения. Однако, поскольку исследуемые образцы $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ представляют собой непрозрачную керамику, применение такого методического подхода затруднено или даже не эффективно. Основываясь на данных наблюдениях, мы использовали альтернативный метод определения запрещенной зоны [16]. Суть данного метода заключается в анализе спектров отражения.

Измерение спектра отражения производили с помощью спектрофотометра Lambda 35, оснащенного интегрирующей сферой, работающей в интервале длин волн 250-1100 нм, щелью 2 нм и спектральным шагом в 1 нм. Спектральные зависимости коэффициента поглощения были получены путем анализа экспериментальных данных отражения с использованием модели Кубелки-Мунка [17]:

$$F(h\nu) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

где $F(h\nu)$ – это выражение Кубелки-Мунка, пропорциональное коэффициенту поглощения, R – спектральный коэффициент отражения.

Для определения типа межзонных переходов и величин запрещенной зоны было использовано аналитическое выражение, отражающее степенную зависимость коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов – аналитическое выражение Тауца [18]:

$$\alpha(h\nu) \cdot h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

где A – это константа (принимали ее за 1), E_g – ширина запрещенной зоны, n – показатель степени, определяющий тип межзонных переходов (возможны значения 1/2, 3/2, 2 и 3 для прямых и непрямых разрешенных и запрещенных переходов, соответственно).

Аппроксимация линейных участков зависимости до пересечения с осью абсцисс позволяет определить величину запрещенной зоны для прямых оптических переходов. Для непрямых оптических переходов в некоторых случаях можно выделить несколько линейных участков, тогда помимо запрещенной зоны для непрямых переходов, возможно оценить энергетический вклад оптических фононов.

Исследование и анализ люминесцентных свойств образцов проводились на спектрометре Perkin Elmer LS 55. Эмиссия регистрировалась в спектральном диапазоне от 1,8 до 3,5 эВ после возбуждения фотонами с энергией от 4 до 6 эВ (эта область является наиболее эффективной для генерации экситонов в исследуемых образцах).

Результаты и обсуждение

1) Синтез, структура и морфологические характеристики

В настоящей работе синтез Bi -замещенного CaMoO_4 осуществлялся по двум путям: получение $\text{Ca}_x\text{Bi}^{+3}_x\text{MoO}_{4+x/2}$ (аналогично фазам, полученных в работах [10-12]) и получение сложных оксидов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$. Синтез серии $\text{Ca}_x\text{Bi}^{+3}_x\text{MoO}_{4+x/2}$, не привел к получению однофазных образцов во всем диапазоне концентраций x (0.05 – 0.9). В качестве примесей идентифицированы фазы, обогащенные висмутом: Bi_2MoO_6 и $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Таким образом, в рассмотренном концентрационном интервале формирования фаз с избыточным количеством кислорода не происходит.

При синтезе $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ формирование тетрагональной фазы, изоструктурной $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$, (пр. гр. $I41/a$), зафиксировано в пределах $0.025 \leq x \leq 0.15$. При увеличении концентрации висмута ($0.15 < x < 0.225$) на дифрактограмме в области малых углов появляются дополнительные рефлексы, которые авторы [19] приписали второй фазе неизвестного состава. При дальнейшем росте концентрации висмута ($x \geq 0.225$) происходит выделение второй фазы на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

При рассмотрении серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ внутри концентрационной области ($0.025 \leq x \leq 0.225$) наблюдается линейное увеличение объема

элементарной ячейки, связанное с замещением ионом бóльшим ионом ($r_{Bi^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$), что согласуется с работой [14]. Результаты денситометрического анализа показали сходимость экспериментальных и теоретических значений плотности, что говорит о верности предположения о направленном замещении висмута в подрешетку кальция.

Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов $Ca_{1-3x}Bi_{2x}F_xMoO_4$ показали образование однородной керамики (рисунок 1, а), с размером зерен 10-100 мкм. Энергодисперсионный анализ порошков выявил равномерное распределение элементов по образцу.

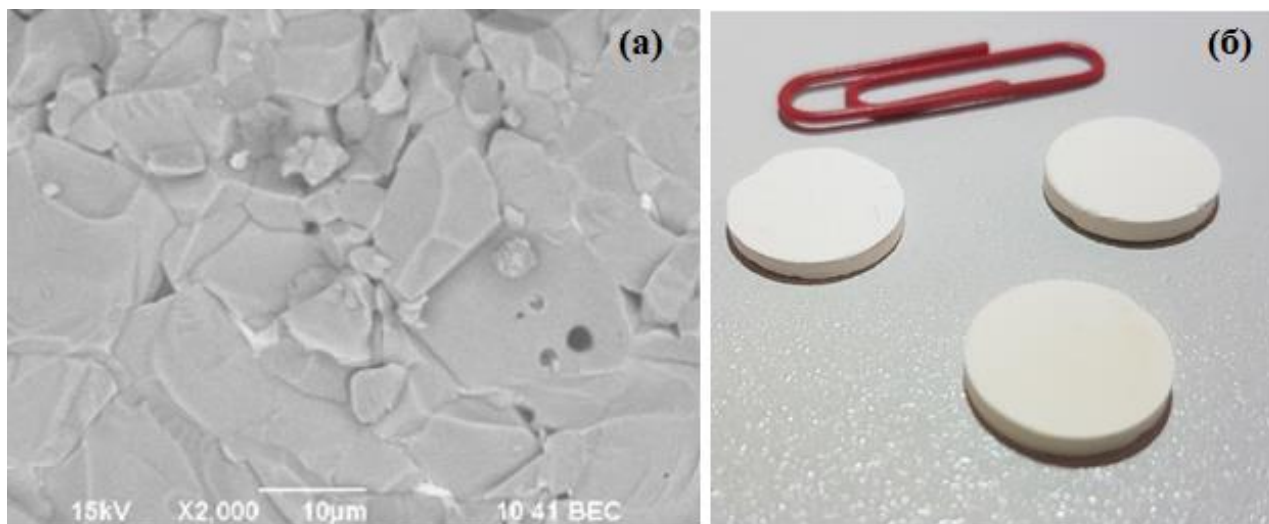


Рисунок 1 – (а) Микроструктура образца $Ca_{0,7}Bi_{0,2}MoO_4$ с РЭМ и
(б) Общий вид спеченных образцов

2) Спектры отражения объектов исследования

Для всей серии образцов $Ca_{1-3x}Bi_{2x}F_xMoO_4$ в спектрах отражения наблюдается резкий провал в диапазоне длин волн 370-420 нм, связанный с межзонным оптическим поглощением (область, выделенная пунктирными линиями на рисунке 2).

Как видно из спектров отражения (рисунок 2), образцы шеелитов, допированные висмутом, при исследуемых концентрациях не содержат полосы поглощения в области 320 нм, в отличие от номинально чистого $Ca_{0,98}MoO_4$, что может быть связано с значительным влиянием Bi на энергетические параметры образцов.

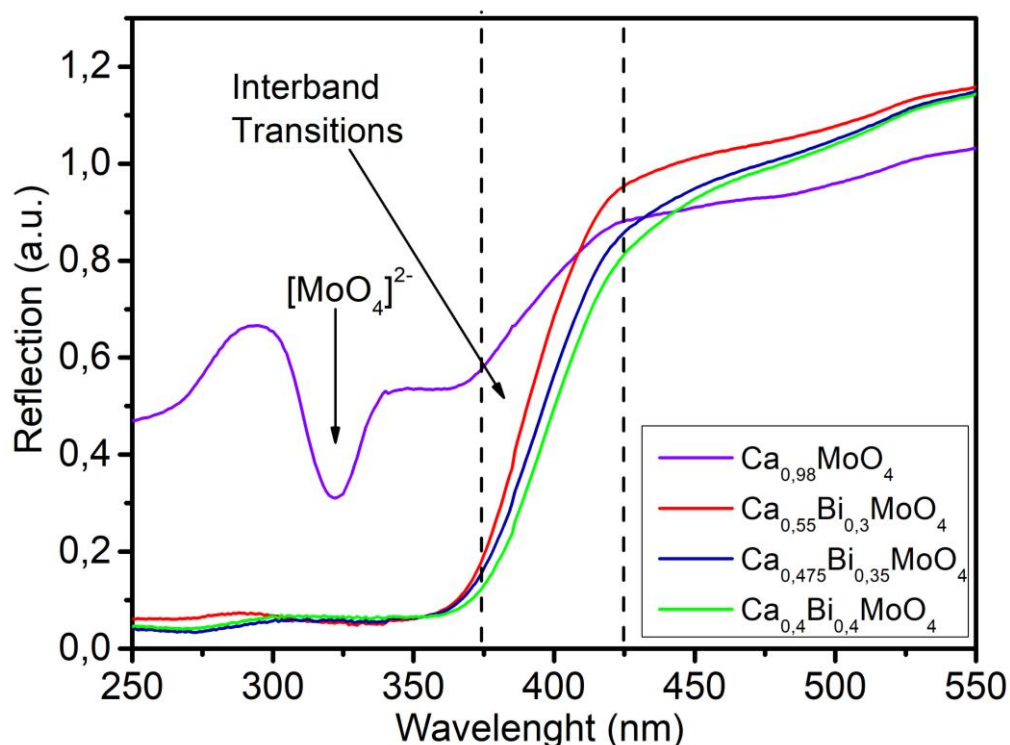


Рисунок 2 – Спектры отражения для $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$. Пунктирными линиями выделена область, использованная для расчета спектров поглощения и нахождения ширины запрещенной зоны. Стрелка указывает на область поглощения анионного комплекса MoO_4^{2-} у недопированного образца

3) Межзонные оптические переходы

По полученным спектральным зависимостям функции Кубелки-Мунка в координатах для прямых и непрямых разрешенных переходов в соответствии с выражением (2), произведена аппроксимация линейных участков. В первом случае по зависимости $(F(h\nu) \cdot h\nu)^2$ до пересечения с осью абсцисс. Это позволяет определить величину запрещенной зоны для прямых оптических переходов. В случае непрямых переходов наблюдается более сложная картина. Зависимость $(F(h\nu) \cdot h\nu)^{1/2}$ характеризуется двумя линейными участками, аппроксимация которых дает точки пересечения с осью абсцисс при значениях $E_{g(\text{indirect})} - \hbar\omega$ и $E_{g(\text{indirect})} + \hbar\omega$, где $E_{g(\text{indirect})}$ – запрещенная зона для непрямых переходов, $\hbar\omega$ – энергия фононов, участвующих в оптическом поглощении. Иными словами, в исследуемом образце имеют место два типа непрямых переходов: с поглощением и с испусканием фононов. Полученные данные по серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ обобществлены в таблице 1.

Таблица 1 – энергетические зазоры для прямых и непрямых переходов и энергия фононов для образцов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$, исследованных по спектрам отражения.

<i>Тип межзонных переходов</i>	<i>Непрямые</i>		<i>Прямые</i>
<i>Соединение</i>	<i>Ширина запрещенной зоны, эВ</i>	<i>Энергия фононов, мэВ</i>	<i>Ширина запрещенной зоны, эВ</i>
$\text{Ca}_{0.98}\text{MoO}_4$	2.94	-	3.21
$\text{Ca}_{0.80}\text{Bi}_{0.10}\text{MoO}_4$	1.92	78	2.88
$\text{Ca}_{0.775}\text{Bi}_{0.15}\text{MoO}_4$	1.96	85	2.90
$\text{Ca}_{0.70}\text{Bi}_{0.20}\text{MoO}_4$	2.12	63	3.00
$\text{Ca}_{0.625}\text{Bi}_{0.25}\text{MoO}_4$	2.58	73	3.07
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.3}\text{MoO}_4$	3.11	65	3.31
$\text{Ca}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{MoO}_4$	3.15	-	3.35
$\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$	3.17	-	3.4

Для образцов номинально чистого молибдата кальция $\text{Ca}_{0.98}\text{MoO}_4$ и висмут-замещенных $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ при $x = 0,175$ и $0,2$ энергию фононов определить не удалось, поскольку спектральные зависимости $(F(h\nu) \cdot h\nu)^{1/2}$ содержали только один достоверно выявляемый линейный участок.

4) Спектры возбуждения и люминесценции

В спектрах люминесценции молибдатов обычно наблюдается несколько полос свечения в области видимого света. Коротковолновая полоса возбуждается в области фундаментального поглощения, тогда как длинноволновая – на краю области фундаментального поглощения, но обычно они не разрешаются и наблюдают асимметричную неэлементарную полосу люминесценции.

Для недопированного образца при межзонном возбуждении 4 эВ зарегистрирована неэлементарная люминесценция из суперпозиции трех гауссовых полос с максимумами 2.18, 2.45 и 2.75 эВ (рисунок 3, а).

Кинетика затухания люминесценции, а также спектры время-разрешенной люминесценции молибдата кальция более подробно исследовались в работе [19]. Кривая затухания люминесценции описывается суммой трех экспонент и при комнатной температуре дает временные константы быстрой, средней и медленной люминесценции. Наилучшим объяснением поведения кинетики затухания люминесценции является наличие нескольких разных энергетических уровней автолокализованного экситона, вовлеченных в процесс испускания люминесценции.

В соответствии с этим, природа собственного свечения молибдатов кальция обусловлена излучательным распадом оксианионного молекулярного экситона, автолокализованного на комплексе MoO_4^{2-} . Считается, что при оптическом возбуждении, соответствующем краю фундаментального поглощения в CaMoO_4 , имеет место прямое создание электронно-дырочной связанной пары внутри анионного комплекса MoO_4^{2-} за счет переноса заряда от иона O^{2-} к иону Mo^{6+} .

Неэлементарный характер полосы свечения, вероятно, обусловлен сложной энергетической структурой экситона, включающей один синглетный и три триплетных возбужденных уровня. Для наглядности приведена схема излучательных переходов в молибдате кальция, построенной в рамках модели потенциальных кривых (рисунок 3, б).

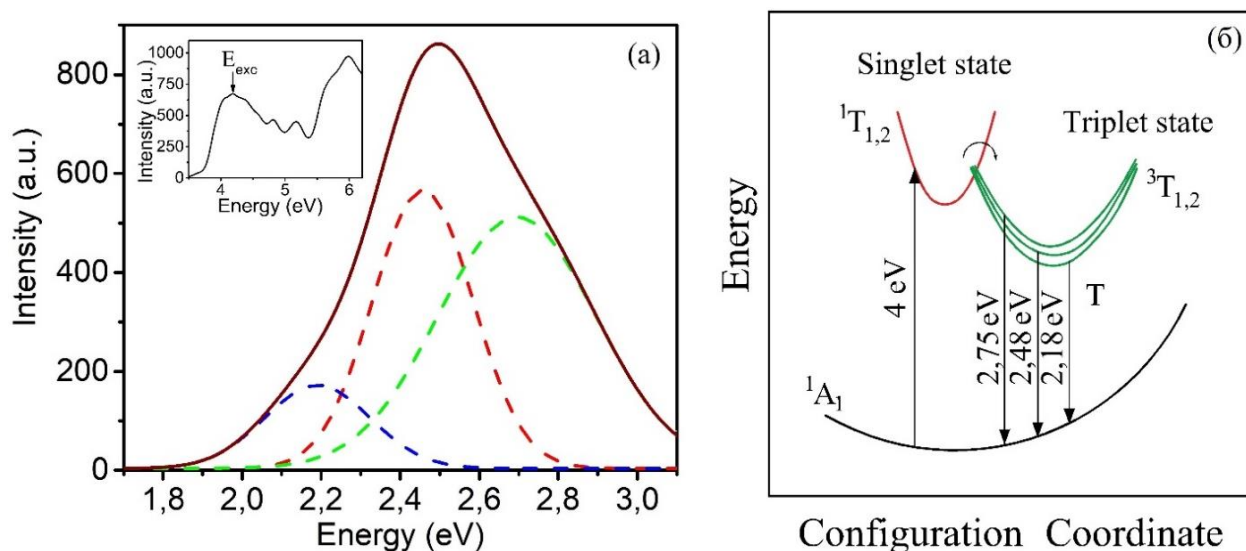


Рисунок 3 – (а) Спектр люминесценции образца $\text{Ca}_{0.98}\text{MoO}_4$ при возбуждении фотонами с энергией 4 эВ при комнатной температуре (вставка – спектр возбуждения люминесценции 2.5 эВ) и (б) Схема излучательных переходов для недопированного образца CaMoO_4 , построенная в рамках модели потенциальных кривых.

Согласно этой модели, уровни 1T_1 и 1T_2 вовлечены в возбуждение молибдатов, тогда как излучательные переходы возникают с лежащих ниже триплетных состояний и 1T_2 . Излучательная деактивация синглетного возбужденного состояния ($^1T_2 \rightarrow ^1A_1$) характеризуется очень коротким временем жизни (~ 10 нс) и проявляется при низких температурах (8 К). Однако, при комнатной температуре имеет место эффективная безызлучательная

релаксация возбуждения с синглетных состояний на триплетные с последующей люминесценцией $^3T_{1,2} \rightarrow ^1A_1$.

Заключение

В работе исследовалось влияние концентрации допанта висмута в соединениях типа $Ca_{1-3x}Bi_{2x}F_xMoO_4$ на их оптические и люминесцентные свойства. Была использована теоретическая модель Кубелки-Мунка для перерасчета спектров отражения в спектры поглощения, по которым, в соответствии с выражением Тауца, были определены величины энергетических зазоров для прямых и непрямых переходов. После провели анализ люминесцентных свойств допированных и номинально чистого образцов.

В результате вышесказанного было экспериментально показано, что висмут, встраиваясь в подрешетку кальция, влияет на энергетические параметры соединения, а именно изменяет энергетический зазор для прямых и непрямых переходов. Наблюдаются зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации допанта, с явным уменьшением ее ширины при концентрациях $0,05 < x < 0,15$. Однако, для непрямых переходов эффект влияния висмута более выражен уже при меньших концентрациях допанта, чем для прямых переходов. Показано, что возбуждение $CaMoO_4$ наиболее эффективно в области 4 – 8 эВ. Люминесценция обусловлена созданием автолокализованных взаимосвязанных электрон-дырочных пар (экситонов), находящихся в $^1T_{1,2}$ состояниях, лежащих по энергии выше, чем триплетный терм $^3T_{1,2}$. Синглетные уровни 1T_1 и 1T_2 вовлечены в процесс возбуждения молибдатов, в то время как излучательные переходы осуществляются с триплетных уровней 3T_1 и 1T_2 , благодаря эффективной безызлучательной релаксации возбуждений с синглетных состояний на триплетные, столь эффективной, что населенность триплетных уровней постоянна.

Было экспериментально подтверждено, что встраивание Bi^{3+} в подрешетку кальция при исследованных концентрациях приводит к тушению люминесценции автолокализованных на $[MoO_4]^{2-}$ экситонов, наблюдаемой в номинально чистом образце.

Библиографический список

1. Luminescence of $CaWO_4$, $CaMoO_4$, and $ZnWO_4$ scintillating crystals under different excitations / Mikhailik V. B. [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97, I. 8. – P. 083523.

2. Carbon-Coated Nanophase CaMoO_4 as Anode Material for Li Ion Batteries / N. Sharma [et al.] // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16, № 3. – P. 504–512.
3. Yao W. F. Photophysical and Photocatalytic Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ Solid Solutions / W. F. Yao, J. H. Ye // Journal of Physics and Chemistry. – 2006. – Vol. 110, № 23 – P. 11188–11195.
4. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals / L. S. Cavalcante [et al.] // Crystengcomm. – 2012. – Vol. 14, I. 3. – P. 853–868.
5. Choi G. K. Microwave dielectric properties of scheelite ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) and wolframite ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) AMoO_4 compounds / G. K. Choi, S. H. Yoon, J. R. Kim // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27, I. 8/9. – P. 3063–3067.
6. Synthesis and characterization of new red phosphors for white LED applications / Xu. Yang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19, I. 22. – P. 3771–774.
7. Continuous-wave intracavity Raman laser at 1179.5 nm with SrWO_4 Raman crystal in diode-end-pumped $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ laser / L. Fan [et al.] // Applied Physics. B: Lasers and Optics. – 2009. – Vol. 94, I. 4. – P. 553–557.
8. $\text{Nd}:\text{SrWO}_4$ and $\text{Nd}:\text{BaWO}_4$ Raman lasers / J. Sulc [et al.] // Optical Materials. – 2007. – Vol. 30, I. 1. – P. 195–197.
9. Balakshy V. I. Acousto-optic collinear diffraction of a strongly divergent optical beam / V. I. Balakshy, K. R. Asratyan, V. Y. Molchanov // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2001. – Vol. 3, I. 4. – P. S87– S92.
10. Esaka T. Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide PbWO_4 / T. Esaka, T. Mina-ai, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 57. – P. 319–325.
11. Dielectric relaxation study of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{MoO}_{4+\delta}$ ($x = 0-0.3$) oxide-ion conductors / Zhang G.G. [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15, I. 24. – P. 4135–4142.
12. Synthesis and electrical properties of scheelite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MoO}_{4+d}$ solid electrolyte ceramics / J. Cheng [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2011. – Vol. 46. – P. 185–189.
13. Masuqul Haque Md. Luminescent properties of Eu activated $\text{MLa}_2(\text{MoO}_4)_4$ based ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) novel red-emitting phosphors / Md. Masuqul Haque, D.-K. Kim // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63, № 9/10. – P. 793–796.
14. Synthesis, structure, and characterization of new low-firing microwave dielectric ceramics: $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{P}_x\text{MoO}_4$ / J. Guo [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – Vol. 2, I. 35. – P. 7364–7372.

15. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / J. Rodriguez-Carvajal // Commission on Powder Diffraction : CPD Newsletter. – 2001. – № 26. – P. 12.
16. Kuznetsova Yu. A. Optical properties and energy parameters of Gd_2O_3 and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}$ nanoparticles / Yu. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin // Journal of Physics Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – P. 917–920.
17. Kubelka P. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche / P. Kubelka, F. Munk // Zeitschrift für Technische Physik. – 1931. – Vol. 12. – P. 593–620.
18. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors / J. Tauc. – New York : Plenum, 1974. – 441 p.
19. Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals / V B. Mikhailik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 17, I. 46. – P. 7209–7218.